

УДК 539.23

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ SZO-ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ИСПАРЕНИЕМ

© 2021 г. В. В. Привезенцев^{1,*}, А. П. Сергеев¹, А. А. Фирсов¹, Е. Е. Якимов², Д. В. Иржак²¹ ФНЦ «НИИ системных исследований РАН», Москва, Россия² Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: v.privezentsev@mail.ru

Поступила в редакцию 05.12.2020 г.

После доработки 05.02.2021 г.

Принята к публикации 05.02.2021 г.

Исследованы состав, структура, свойства и вольт-амперные характеристики (ВАХ) слоистой структуры, состоящей из двух напыленных методом электронно-лучевого испарения пленок SiO₂ толщиной 50 нм, между которыми напылялась пленка Zn толщиной 10–50 нм. Эти структуры отжигались на воздухе при температурах от 300 до 400°C с шагом 50°C в течение 30 мин. Использовалась сэндвич-система расположения электродов (золотых и платиновых). Установлено, что после напыления на поверхности образца сформировались зерна из SiO₂ размером 50–100 нм. По мере отжига в образце формируется кристаллическая кубическая фаза ZnO с ориентацией (111). После отжига при 400°C в образце зафиксированы кластеры ZnO с характерным экситонным излучением на длине волны 384 нм, при этом на поверхности образцов размер зерен увеличивается до 100–200 нм. Для SZO-пленок, отожженных при 400°C, получены ВАХ с гистерезисом.

DOI: 10.31857/S0023476121060278

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время резистивное переключение, индуцированное электрическим полем, изучается во многих материалах [1–3]. Оперативная память (ReRAM) на основе металлооксидных материалов наряду с простой геометрией и широким выбором таких материалов (NiO, TiO_x, HfO₂) показала высокое быстродействие, в том числе высокую скорость переключения в несколько наносекунд, низкий рабочий ток порядка наноампер, масштабируемость в нанометровом диапазоне и потенциальную память в несколько бит [4–6]. В частности, было показано, что тонкие пленки из аморфного SiO_x, легированного Zn (так называемые SZO-пленки), являются перспективными материалами благодаря совместимости их технологии с КМОП-технологией [7]. Обнаружено, что такие пленки могут иметь различные вольт-амперные характеристики (ВАХ) от диодной до мемристорной в зависимости от концентрации нанокластеров (НК) Zn или ZnO_x и изменения постоянного напряжения, приложенного к устройству. В качестве причины такого поведения было предложено наличие в оксиде кремния НК Zn или ZnO_x, т.е. скопления дефектов, содержащих Zn [8]. В связи с изложенным выше возникает необходимость исследования тонких пленок SiO_x, легированных Zn, их свойств и ВАХ с эф-

фектом запоминания. Отметим, что оксид кремния является широко используемым материалом в микроэлектронике, а оксид цинка — это материал с широкой запрещенной зоной, равной 3.37 эВ, что может обеспечить более высокое сопротивление для повышения стабильности устройств. Устройства ReRAM на основе SZO-пленок уже были продемонстрированы, и отмечен возможный прыжковый механизм проводимости в состоянии с низким сопротивлением [9].

В настоящей работе исследованы пленки из оксида кремния с примесью цинка, полученные электронно-лучевым испарением и последующим отжигом в окислительной атмосфере при повышенных температурах.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованы состав, структура, свойства и ВАХ слоистой структуры, состоящей из двух напыленных методом электронно-лучевого испарения аморфных пленок SiO₂ толщиной 50 нм, между которыми напылялась пленка Zn толщиной, которая варьировалась от 10 до 50 нм. Затем эти структуры отжигали в окислительной атмосфере (на воздухе) в диапазоне температур от 300 до 400°C с шагом 50°C в течение 30 мин. Для исследования ВАХ полученных пленок создавали

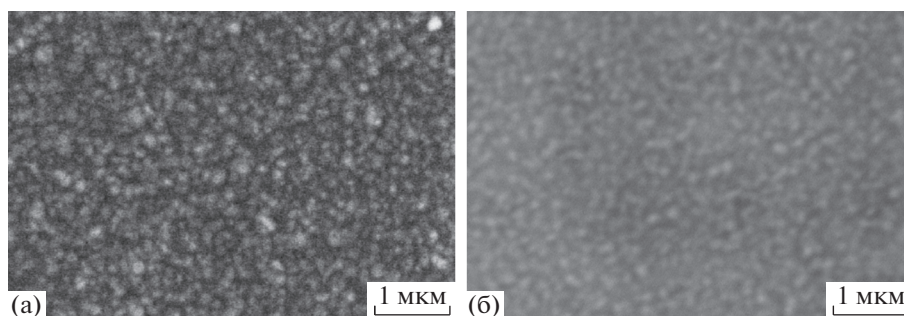


Рис. 1. РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) изображения пленок SiO_2 с примесью цинка после напыления.

сэндвич-электроды из напыленного золота или платины.

Структура поверхности была исследована с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) COXEM в режимах вторичной электронной эмиссии (ВЭ) и обратно рассеянных электронов (ОРЭ). Для идентификации полученных фаз использовали рентгенофазовый анализ (РФА), исследования проводили на дифрактометре Bruker D8 DISCOVER с вращающимся медным анодом. Рентгеновское излучение коллимировалось зеркалом Гебеля и последовательно расположенными вертикальной и горизонтальной щелями Солера. Визуализация и характеристика полученных в пленке оксида кремния НК проводились методом катодолуминесценции (КЛ). Исследования проводили с помощью РЭМ JSM 6490 с использованием системы MonoCL3 с решеткой 300–850 нм и разрешением не хуже 2 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования поверхности на растровом электронном микроскопе. На рис. 1 представлены РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) изображения пленок SiO_2 после напыления. На рис. 1а показан топографический контраст, где яркие пятна соответствуют выступам, а темные области углублениям. На этом изображении на поверхности пленки SiO_2 видны яркие пятна размером в пределах 50–200 нм, т.е. это частицы на поверхности оксида кремния (выступы). На рис. 1б приведено РЭМ-ОРЭ-изображение так называемого Z-контраста (по массе элемента), когда более яркие места соответствуют элементу с большим атомным весом (более сильной эмиссии электронов). На этом изображении на поверхности пленки SiO_2 контраст слабый, т.е. зернистая структура поверхности образца состоит из частиц основной матрицы SiO_2 , однако возможно, что они содержат некоторое количество цинка.

На рис. 2 приведены РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) изображения поверхности пленки SiO_2 с приме-

сью цинка после отжига на воздухе при 400°C в течение 30 мин. Согласно рис. 2а характер изображения в данном режиме исследования практически не изменился по сравнению с рис. 1а, однако размер кластеров стал несколько больше и составляет 100–200 нм. Характер изображения на рис. 2б тоже не изменился по сравнению с рис. 1б, однако контраст стал несколько слабее. По-видимому, зерна на поверхности образца состоят из элементов основной матрицы, т.е. SiO_2 . Уменьшение контраста на рис. 2б по сравнению с рис. 1б может означать уменьшение содержания цинка в зернах на поверхности образца после отжига.

Катодолуминесценция. Исследование поверхности образца методом РЭМ-ВЭ показало, что его поверхность достаточно однородна и лишена ярко выраженных особенностей. На образцах $\text{SiO}_2\text{—Zn—SiO}_2$, исследованных после отжига при 400°C в течение 30 мин, была проведена съемка в режиме совмещения сигнала ВЭ и КЛ в панхроматическом режиме, когда регистрируется суммарная интенсивность видимого света, испускаемого каждой точкой образца [10]. При этом были обнаружены особенности (светящиеся объекты) в виде областей с характерным размером в несколько микрон, расположение которых не коррелирует с электронно-микроскопическим изображением поверхности на рис. 3а.

Из рис. 3а видно, что поверхность образца гладкая и без выраженных особенностей. Следовательно, светящиеся кластеры на рис. 3б находятся внутри образца в приповерхностном слое. Учитывая, что ускоряющее напряжение в РЭМ составляет 15 кэВ, можно заключить, что эти светящиеся кластеры находятся на глубине не более 2 мкм. Из-за особенностей образца и специфики экспериментальной установки измерить спектр свечения КЛ конкретного кластера не представилось возможным. Однако были получены нормированные спектры КЛ области площадью $100 \times 100 \text{ мкм}^2$, которая изображена на рис. 3 в виде квадрата.

Спектр А (рис. 4) снят для пленки ZnO , полученной описанным выше методом электронно-

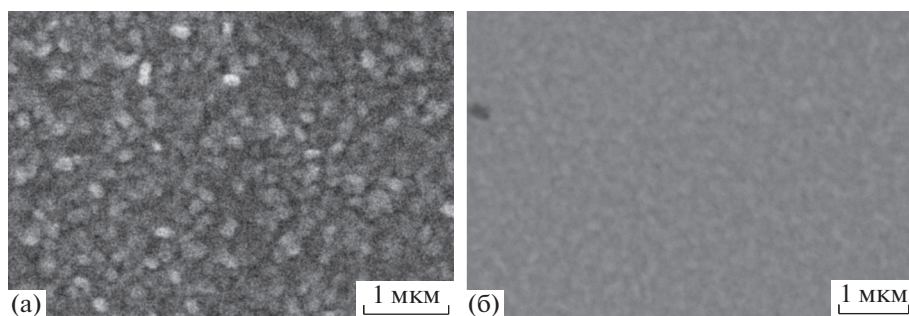


Рис. 2. РЭМ-ВЭ (а) и РЭМ-ОРЭ (б) изображения пленок SiO_2 с примесью цинка после напыления и отжига на воздухе при 400°C .

лучевого испарения мишени из ZnO . На нем выделяется пик КЛ на длине волны 384 нм , отвечающий за экситонную рекомбинацию в оксиде цинка [11], а широкий пик на этом спектре с максимумом около длины волны 520 нм связан с наличием дефектов, обычно связанных с вакансиями кислорода [12].

Спектр *B* (рис. 4), относящийся к пленке SiO_2 , демонстрирует люминесценцию в области образца, в которой при КЛ отсутствуют обнаруженные выше кластеры свечения, и показывает люминесценцию чистого SiO_2 , полученного используемым методом.

Спектр *C* (рис. 4) отожженной структуры $\text{SiO}_2\text{-Zn-SiO}_2$ получен с достаточно большой площади образца ($100 \times 100\text{ мкм}^2$) (рис. 3). Из него следует, что ранее обнаруженные кластеры свечения в панхроматическом режиме действительно состоят из оксида цинка, о чем свидетельствует характерная линия экситонного свечения на длине волны 384 нм . Образование фазы оксида цинка происходит, вероятно, из-за того, что при отжиге полученной структуры $\text{SiO}_2\text{-Zn-SiO}_2$ связи Si-O в оксиде кремния могут разрываться, и освобожденный в результате кислород может продиффундировать к пленке Zn и провзаимо-

действовать с ней с образованием оксида цинка ZnO . Возможно участие в реакции образования оксида цинка кислорода, проникшего в образец из окружающей атмосферы при отжиге. Отсутствие дефектного свечения на рассматриваемом спектре КЛ можно объяснить либо суперпозицией свечения от фаз SiO_2 и ZnO , либо тем, что в процессе получения новых слоев SZO-композиата происходит температурный отжиг, влияющий как на внутренние, так и на поверхностные дефекты.

Рентгенофазовый анализ. На рис. 5 представлены рентгеновские дифрактограммы. Видно, что по мере увеличения температуры отжига на рентгенодифракционных кривых при угле $2\theta = 36.3^\circ$ появляется дифракционный пик. Отсутствие других дифракционных пиков в исследованном угловом диапазоне свидетельствует о наличии высоко ориентированной кристаллической фазы. Это означает, что кристаллиты исследованного

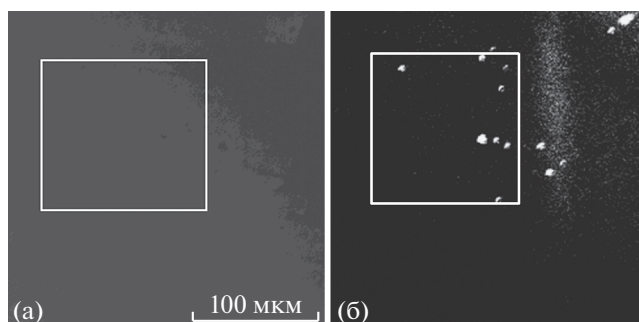


Рис. 3. РЭМ-ВЭ-изображение поверхности образца (а) и соответствующее ему изображение КЛ (б) в панхроматическом режиме.

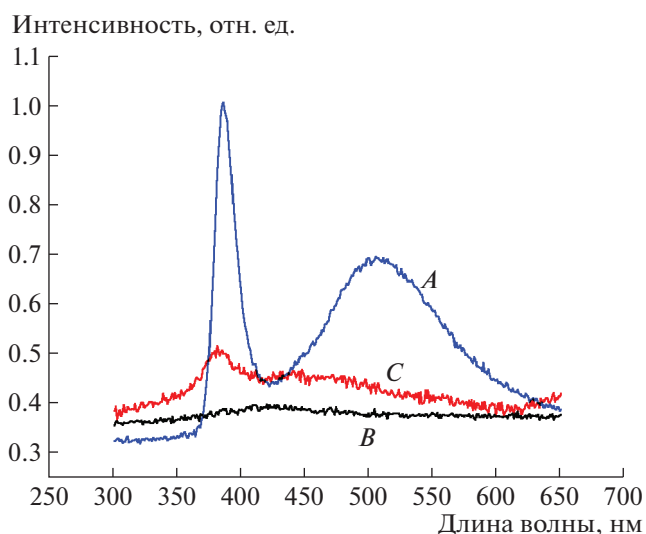


Рис. 4. Спектры катодолуминесценции: *A* – пленка ZnO , *B* – пленка SiO_2 , *C* – структура $\text{SiO}_2\text{-Zn-SiO}_2$ после отжига при 400°C .

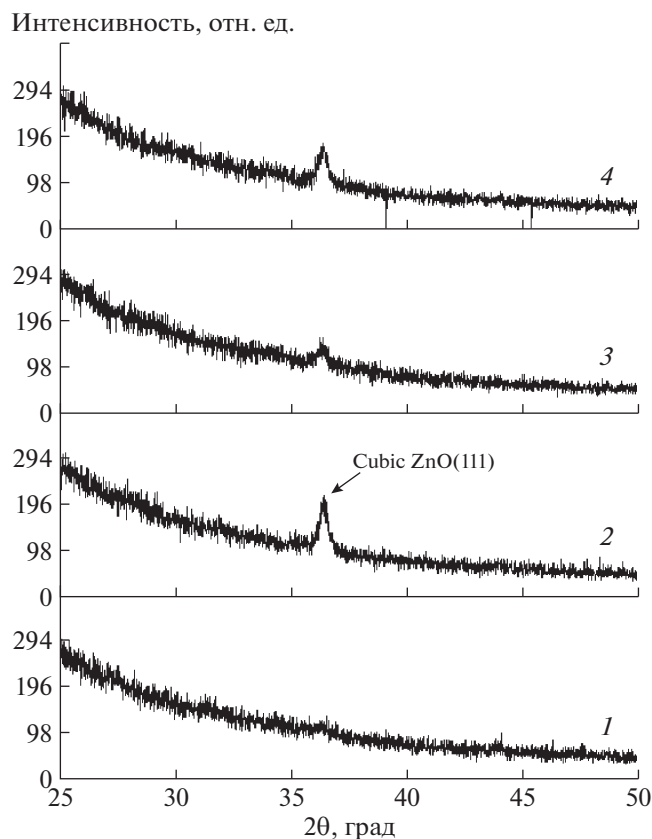


Рис. 5. Дифрактограммы пленок SiO_2 , легированных Zn: 1 – после напыления; после отжига при температуре t : 2 – 300, 3 – 350, 4 – 400°C.

материала ориентированы таким образом, что условие Брэгга на всем угловом диапазоне измерений выполняется только для одной системы кристаллографических плоскостей. Такое может быть только в том случае, если эти плоскости сориентированы в кристаллитах в одном направлении. Следовательно, кристаллическая фаза является высоко ориентированной. Наиболее близкими по значению угла Брэгга к наблюдаемому пику являются отражения от Zn (002) и от фазы ZnO (101) со структурой вюрцита [13]. Также данный пик можно приписать отражению ZnO (111) с кубической структурой цинковой обманки [14]. Отсутствие иных дифракционных пиков, кроме наблюдаемого, затрудняет идентификацию синтезированной кристаллической фазы по данным рентгеноструктурного анализа. Размер области когерентного рассеяния, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера [15, 16], составляет 50 нм для всех образцов, в результате отжига в которых появляется дифракционный пик при $2\theta = 36.3^\circ$.

Вольт-амперные характеристики. На отожженных SZO-пленках с кластерами ZnO были получены ВАХ с петлей гистерезиса. Одна из таких характеристик представлена на рис. 6. На ри-

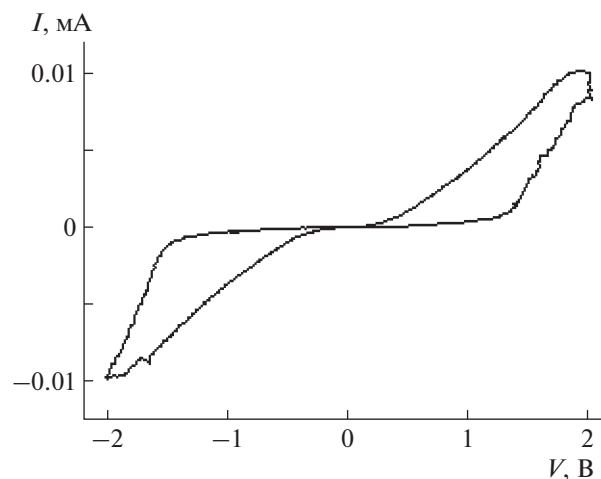


Рис. 6. ВАХ образца после отжига при 400°C.

сунке видно, что ВАХ имеет гистерезис как при прямой полярности (+ на верхнем электроде), так и при обратной полярности напряжения. Поскольку ВАХ снимали при комнатной температуре, то возможными механизмами переноса заряда в данном случае могут быть токи, ограниченные объемным зарядом, прыжковая проводимость и механизм Пула–Френкеля [17]. Однако точное установление механизма переноса заряда в настоящее время затруднительно и требует дополнительных исследований, в частности установления структуры уровней захвата и прилипания в полученных SZO-пленках и их роли в формировании формы ВАХ полученных пленок с эффектом гистерезиса.

ВЫВОДЫ

Методом электронно-лучевого испарения с последующим отжигом в окислительной атмосфере получены SZO-пленки толщиной 100–150 нм.

После создания структуры $\text{SiO}_2\text{-Zn-SiO}_2$ на поверхности образцов зафиксированы частицы оксида кремния размером 50–100 нм, содержащие некоторое количество цинка.

После отжига структуры в окислительной среде при температуре 400°C в течение 30 мин размер кластеров на поверхности образцов увеличился до 100–200 нм. Зерна на поверхности образца состоят из SiO_x , в них отмечено уменьшенное содержание цинка по сравнению с состоянием после напыления и до отжига.

Методом катодоллюминесценции проведены визуализация и характеристика кластеров ZnO размером ~ 10 мкм в отожженных SZO-пленках.

Рентгенодифракционные исследования позволили установить, что при изменении темпера-

туры отжига от 300 до 450°C в образцах появляется высоко ориентированная монокристаллическая фаза, которую можно идентифицировать как металлический цинк или оксид цинка со структурой вюрцита либо цинковой обманки, размер кластеров составляет 50 нм.

Для SZO-пленок, отожженных при 400°C, получены ВАХ с эффектом гистерезиса.

Работа выполнена в рамках госзадания ФГУ «ФНЦ НИИСИ РАН» № 0065-2019-0003 (АААА-А19-119011590090-2) и госзадания ФГБУН ИПТМ РАН № 075-00920-20-00.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yang J.J., Strukov D.B., Stewart D.R.* // Memristive devices for computing. Nature Nanotechnology, Supplementary Information, 2013. www.nature.com/naturenanotechnology.
2. *Tripathi S.K., Kaur R., Rani M.* // Solid State Phenomena. 2015. V. 222. P. 67. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.222.67>
3. Advances in Memristors, Memristive Devices and Systems / Ed. Vaidyanathan S., Volos C. // Studies in Computational Intelligence. Springer series. 2017. V. 701. 511 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-51724-7>
4. *Russo U., Ielmini D., Cagli C., Lacaita A.* // IEEE Trans. on Electron Devices. 2009. V. 56. P. 186. <https://doi.org/10.1063/1.3081401>
5. *Lee M.H., Kim K.M., Kim G.H. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 152909. <https://doi.org/10.1063/1.3488810>
6. *He W., Sun H., Zhou Y. et al.* // Sci. Rep. 2017. V. 7. Art. 10070. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09413-9>
7. *Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.S.* // Zinc Oxide Material for Electronic and Optoelectronic Device Application. Wiley. Chichester. 2011. 386 p.
8. *Chang K.-C., Tsai T.-M., Zhang R. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 103. P. 083509. <https://doi.org/10.1063/1.4819162>
9. *Huang J.-S., Yen W.-C., Lin S.-M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 4401. <https://doi.org/10.1039/C3TC32166E>
10. *Спивак Г.В., Петров В.И., Антошин М.К.* // Успехи физ. наук. 1986. Т. 148. С. 689.
11. *Morkoc H., Ozgur U.* // Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology. John Wiley & Sons. 2000. 488 p.
12. *Vanheusden K., Seager C.H., Warre W.L. et al.* // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 68 (3). P. 403. <https://doi.org/10.1063/1.116699>
13. *Rusu D.I., Rusu G.G., Luca D.* // Acta Physica Polonica. 2011. V. 119. P. 6.
14. *Snedeker L.P., Risbud A.S., Masala O. et al.* // Solid State Sci. 2005. V. 7. P. 1500. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.020>
15. *Scherrer P.* // Göttinger Nachrichten Gesell. 1918. V. 2. P. 98. <http://www.digizeitschriften.de/dms/resolveppn/?PID=GDZPPN002505045>
16. *Patterson A.* // Phys. Rev. 1939. V. 56 (10). P. 978. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>
17. *Ламперт М., Марк П.* // Инжекционные токи в твердых телах / Пер. с англ. М.: Мир, 1973. 416 с.